

10/662,897  
Ciklirthe Sper.



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift  
10 DE 44 37 781 A 1

61 Int. Cl.<sup>8</sup>:  
B 01 D 53/64  
B 01 D 53/75  
B 01 D 46/10  
// B 01 D 181:00

21 Aktenzeichen: P 44 37 781.9  
22 Anmeldetag: 25. 10. 94  
43 Offenlegungstag: 2. 5. 98

DE 44 37 781 A 1

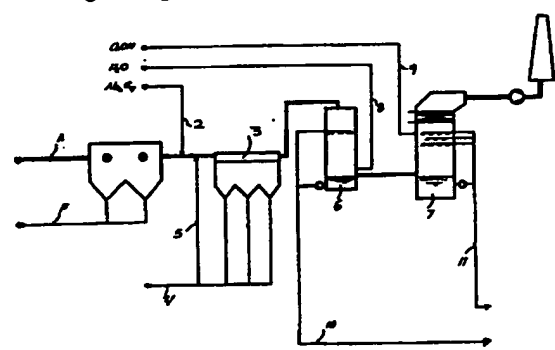
71 Anmelder:  
L. & C. Steinmüller GmbH, 51643 Gummersbach, DE

72 Erfinder:  
Kubisa, Ryszard, Dr., 51645 Gummersbach, DE;  
Hillen, Rudolf, 51647 Gummersbach, DE; Holste,  
Reinhard, 51647 Gummersbach, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zum Entfernen von Quecksilber aus einem quecksilberhaltigen Abgas

57 Bei einem Verfahren zum Entfernen von Quecksilber aus einem quecksilberhaltigen, staubhaltigen und gegebenenfalls weitere gasförmige Schadkomponenten enthaltenden Abgas, bei dem das Quecksilber mit Hilfe eines in das Abgas eingebrachten Natriumpolysulfids in Quecksilbersulfid überführt wird, ist zur Verringerung des Trennaufwandes vorgesehen, daß in das Abgas (A) eine wäßrige Natriumtetrasulfidlösung (2) eingesprüht wird und danach das Abgas über einen schichtbildenden Staubfilter (3) geführt wird.



DE 44 37 781 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Quecksilber aus einem quecksilberhaltigen, staubhaltigen und gegebenenfalls weitere gasförmige Schadkomponenten enthaltenden Abgas, bei dem das Quecksilber mit Hilfe eines in das Abgas eingebrachten Natriumpolysulfids als ein Quecksilbersulfid überführt wird.

In dem Abgas von Verbrennungsanlagen, insbesondere Müllverbrennungsanlagen, findet sich Quecksilber im wesentlichen in der Form von Quecksilber(II)-chlorid und von metallischem Quecksilber. Das metallische Quecksilber tritt in hohen Konzentrationen im Abgas von Klärschlammverbrennungsanlagen auf. Das Abscheiden von Quecksilber(II)-chlorid erfolgt in vielen Fällen in Naßwaschsystemen zusammen mit sauren Schadgaskomponenten, da die zweiwertige Quecksilberkomponente gut wasserlöslich ist, insbesondere im sauren pH-Bereich. Eine Absorption von metallischem Quecksilber in sauren oder neutralen Wäschern ist nicht möglich. Hg(0) wird lediglich in oxidierenden Waschlösungen gut absorbiert.

Es ist bekannt, dem Abgas vor Eintritt in einem HCl-Wäscher Natriumpolysulfide  $\text{Na}_2\text{S}_x$  oder Natriummonosulfid  $\text{Na}_2\text{S}$  zuzugeben, um wasserunlösliche Quecksilberverbindungen zu erreichen (vgl. DE-PS 41 23 258). Diese wasserunlöslichen Verbindungen werden in einem dem HCl-Wäscher nachgeschalteten  $\text{SO}_2$ -Wäscher mit dem Gips ausgeschieden und von diesem mit dem Abwasser abgetrennt. Die wasserunlöslichen Quecksilberverbindungen werden aus dem Abwasser abgeschieden.

Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren anzugeben, bei dem ionisches und metallisches Quecksilber mit vertretbarem Aufwand im wesentlichen aus dem Abgas abgeschieden werden.

Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß in das Abgas eine wäßrige Natriumtetrasulfidlösung eingesprüht wird und danach das Abgas über einen schichtbildenden Staubfilter geführt wird.

Die Erfindung geht von der Erkenntnis aus, daß durch Zugabe von Natriumtetrasulfid in das Abgas ein Lieferant für kolloidalen Schwefel und für ionischen Schwefel vorliegt und daß die sich bildenden Feststoffe auf einfache Weise mittels eines Staubfilters abgetrennt werden können, auf dessen Filterelement sich eine Schicht des abgeschiedenen Materials bildet. Diese Schicht stellt sicher, daß das ionische und metallische Quecksilber sicher abgeschieden wird, auch wenn die Strecke zwischen dem Eindüsungsort der Natriumtetrasulfidlösung und dem Staubfilter als Reaktionsstrecke noch nicht ausreicht. Nachreaktionen finden in der Staubschicht statt.

Vorzugsweise wird als schichtbildender Staubfilter ein Gewebefilter eingesetzt. Wenn der Staubeintrag mit dem zu reinigenden Gas selbst zur Schichtbildung nicht ausreicht, wird ein Teil des vom Staubfilter abgeschiedenen Feststoffes zurückgeführt.

Wenn als weitere Schadkomponente HCl vorhanden ist, ist vorgesehen, daß das Gas nach dem Staubfilter in eine HCl-Wäsche eintritt.

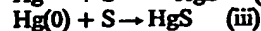
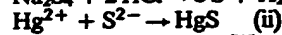
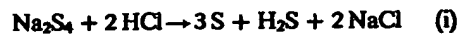
Wenn das Abgas auch noch  $\text{SO}_2$  enthält, ist vorgesehen, daß das Gas nach der HCl-Wäsche einer  $\text{SO}_2$ -Wäsche unterzogen wird. Wenn es bei der Zugabe von Natriumtetrasulfid zur Bildung von Schwefelwasserstoff kommt, wird dieser in den nachfolgenden Wäschern absorbiert, und zwar zu einem geringeren Teil im sauren Wäscher und zu einem größeren Teil in dem für

die  $\text{SO}_2$ -Wäsche vorgesehenen neutralen Wäscher. Kritische  $\text{H}_2\text{S}$ -Emissionen bei Handhabung der Waschflüssigkeit oder bei Leckage sind nicht zu erwarten.

Falls das Gas einen zu hohen Staubgehalt aufweist, ist vorgesehen, daß das Gas vor dem Eindüsen der wäßrigen Natriumtetrasulfidlösung teilweise entstaubt wird, vorzugsweise durch einen Elektrofilter.

Die Erfindung soll nun anhand der beigefügten Figur näher erläutert werden.

Zunächst ist festzuhalten, daß die Abscheidemechanismen vereinfacht durch folgende Reaktionen dargestellt werden können, wobei davon ausgegangen wird, daß das Abgas als weitere gasförmige Schadkomponente HCl enthält:



Vergleichbare kolloidalen Schwefel und Schwefelwasserstoff liefernde Reaktionen treten auch bei den Schadstoffkomponenten  $\text{SO}_2$  und HF auf, wobei jedoch davon ausgegangen werden kann, daß die Reaktion mit HCl überwiegt.

Auch falls keine weiteren gasförmigen Schadkomponenten vorhanden sind, kann das erfindungsgemäße Verfahren zum Erfolg führen, da das Natriumtetrasulfid nach Einbringen in den Abgasstrom zu  $\text{Na}_2\text{S} + 3 \text{S}$  zerfällt. Der im Abgas stets vorhandene Wasserdampf sorgt dann dafür, daß aus dem Natriumsulfid  $\text{S}^{2-}$  Ionen freigesetzt werden.

Bei den Gleichungen (i)–(iii) dient das Natriumtetrasulfid als Lieferant für kolloidalen Schwefel und Schwefelwasserstoff. Der Schwefelwasserstoff stellt gemäß (ii) ionischen Schwefel zur Verfügung, der mit dem Quecksilber(II)- in einer schnellen Ionenreaktion zu Quecksilbersulfid reagiert. Die Umsetzung des metallischen Quecksilbers Hg(0) erfolgt mit dem freien Schwefel S. Das Reaktionsprodukt HgS ist ein Feststoff und wird an dem Staubfilter abgeschieden.

Bei dem in der Figur dargestellten Verfahrensschema wird davon ausgegangen, daß das zugeführte Abgas A einen zu hohen Staubgehalt aufweist, so daß es zunächst über einen Elektrofilter 1 geführt wird, von dem die abgeschiedene Flugasche F einem Flugaschesilo zugeführt wird. Nach dem Verlassen des E-Filters wird in das einen Reststaubgehalt aufweisende Abgas eine Natriumtetrasulfidlösung über Leitung 2 eingesprüht. Nach einer vorgegebenen Reaktionsstrecke tritt das Abgas in einen Gewebefilter 3 ein, auf dessen Gewebeflächen sich eine Feststoffschicht aus Reststaub und gebildetem  $\text{H}_2\text{S}$  abscheidet. Ein Teil der im Gewebefilter 3 abgeschiedenen Feststoffe wird über Leitung 4 abgezogen und kann z. B. auf eine Deponie geführt werden. Ein Teil der Feststoffe wird über Leitung 5 rezirkuliert. Die Rezirkulation dient zum einen dazu, daß kolloidaler Schwefel S, der sich in der Staubschicht abgeschieden hat und noch nicht mit Quecksilber reagiert hat, erneut in die Reaktionsstrecke eingebracht wird. Zum anderen ist die Rezirkulation erforderlich, wenn das Abgas A selbst einen so geringen Staubgehalt hat, daß es nicht zu einer ausreichenden Schichtbildung im Gewebefilter 3 kommt. Es ist möglich, die abgeschiedenen Feststoffe direkt in den Rauchgaskanal stromauf des Gewebefilters einzublasen, oder es wird mit den Feststoffen eine wäßrige Suspension angesetzt und diese Suspension stromauf des Gewebefilters eingesprüht.

Es wurde festgestellt, daß aus dem einem nachge-

schalteten HCl-Wäscher 6 zugeführten Abgas ganz wesentliche Teile an ionischem Quecksilber (z. B. 97–99%) und metallischem Quecksilber (z. B. 93–97%) der jeweiligen Rohgaskonzentration entfernt worden sind.

Aus dem HCl-Wäscher tritt das Abgas in einen SO<sub>2</sub>-Wäscher 7 ein und wird von dort – gegebenenfalls noch nach einer Entstickung – über einen Kamin abgeführt. Dem HCl-Wäscher 6 wird über Leitung 8 Wasser und dem SO<sub>2</sub>-Wäscher 7 über Leitung 9 Kalkmilch zugeführt. Waschflüssigkeit aus dem HCl-Wäscher 6 wird über Leitung 10 einer HCl-Aufbereitung und Suspension aus dem SO<sub>2</sub>-Wäscher über Leitung 11 einer Gipsaufbereitung zugeführt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zum Entfernen von Quecksilber aus einem quecksilberhaltigen, staubhaltigen und gegebenenfalls weitere gasförmige Schadkomponenten enthaltenden Abgas, bei dem das Quecksilber mit Hilfe eines in das Abgas eingebrachten Natriumpolysulfid in Quecksilbersulfid überführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß in das Abgas eine wäßrige Natriumtetrasulfidlösung eingesprüht wird und danach das Abgas über einen schichtbildenden Staubfilter geführt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als schichtbildender Staubfilter ein Gewebefilter eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil des vom Staubfilter abgeschiedenen Feststoffes zurückgeführt wird.
4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1–3, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas nach dem Staubfilter in eine HCl-Wäsche eintritt.
5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1–4, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas nach der HCl-Wäsche einer SO<sub>2</sub>-Wäsche unterzogen wird.
6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1–5, dadurch gekennzeichnet, daß das Gas vor dem Eindüsen der wäßrigen Natriumtetrasulfidlösung teilweise entstaubt wird, vorzugsweise durch einen Elektrofilter.
7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1–6, dadurch gekennzeichnet, daß eine höchstens 40%ige, vorzugsweise eine 10–20%ige Lösung eingedüst wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

